

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-161856

⑪ Int. Cl.³
C 09 B 29/033
29/08
29/36

識別記号

庁内整理番号
6464-4H
6464-4H
6464-4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月16日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 40 頁)

⑭ スルホ基含有芳香族アミンと 5 員複素環アミンとから誘導されるアゾ染料、またはその塩

⑮ 特 願 昭55-72660

⑯ 出 願 昭55(1980) 5 月30日

優先権主張 ⑰ 1979年 6 月 1 日 ⑱ 米国 (US)
⑲ 44446

⑳ 発 明 者 マックス・アレン・ウイーバー
アメリカ合衆国テネシー州3766
4キングスポート・ルート13

㉑ 発 明 者 クラレンス・アルビン・コーテ
ス・ジュニア
アメリカ合衆国テネシー州3766

㉒ 発 明 者 ジャン・キャロル・フレイシヤ
—

アメリカ合衆国テネシー州3766
4キングスポート・ラスティツ
ク・ウェイ・ルート14

㉓ 出 願 人 イーストマン・コダック・カン
パニー
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14650 ロチェスター市ステート
・ストリート343

㉔ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名

明 細 書

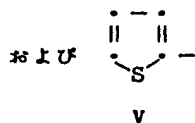
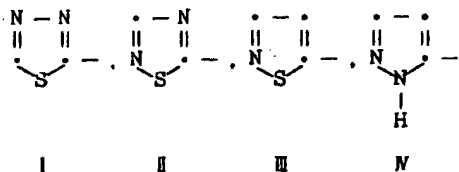
1. [発明の名称]

スルホ基含有芳香族アミンと 5 員複素環アミンとから誘導されるアゾ染料、またはその塩

2. [特許請求の範囲]

1) 式 $D-N=N-(\text{カブラー})$ を持つことを特徴とする化合物:

[式中、D は下記の式で表される複素環基から選択され、



[式中、環 I はアルキル、置換アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルスルホニル、 $-SO_2O-$ アリール、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NH-$ アルキル、

(1)

$-SO_2N-(\text{ジアルキル})$ 、アリールスルホニル、 $-SO_2NH_2$ -置換アルキル、 $-SO_2NH-$ アリール、アシルアミノ、アリール、アリールチオ、アルケニルチオ、シクロヘキシルチオ、チオシアノ、シクロヘキシルスルホニル、アルキルチオ、置換アルキルチオおよびシクロヘキシルから選択される置換基を持つても良く、

環 II はアルキル、置換アルキル、アリール、アルキルチオ、シクロヘキシルチオ、置換アルキルチオ、およびアルキルスルホニルから選択される置換基を持つても良く、

環 III はアルキル、置換アルキル、ハロゲン、シアノ、カルバモイル、 $-CONH-$ アルキル、 $-CONH-$ 置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、置換アルキルチオ、アルケニルチオ、アリールチオ、シクロヘキシルチオ、アルキルスルホニル、S-複素環、アリー^ルオキシ、 $-SCN$ およびアルコキシから選択される 1 または 2 個の置換基を持つても良く、

環 IV はアルキル、置換アルキル、アルコキシカ

(2)

ルボニル、アルキルチオ、アリール、 $-\text{SO}_2$ -アリール、 $-\text{SO}_2$ -シクロアルキル、シアノ、カルバモイル、アルキルカルバモイル、アルキルカルボニル、置換アルキルカルバモイル、およびアルキルスルホニルから選択される1または2以上の置換基を持つていても良く、かつ

環Vはアルキル、置換アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、アシル、アロイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、置換アルキルカルバモイル、アリール、ハロゲン、スルファモイル、 $-\text{SCN}$ 、アルキルチオ、アルキルスルファモイル、置換アルキルスルファモイルおよびホルミルから選択される1ないし3個の置換基を持つていても良く、

ここで、アルコキシ基中に存在するアルキル基も含む上記種々のアルキル基は水酸基、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、シクロヘキシル、アルキルシクロヘキシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、アシルアミド、アルキルスルホンアミド、サクシニイミド、グルタルイミド、フ

(3)

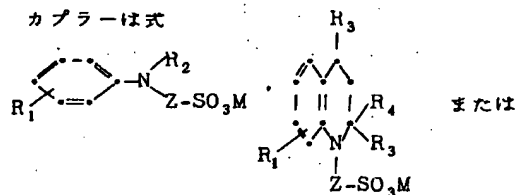
(式中、 R_1 は水素またはアルキル、ハロゲン、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ、および $-\text{NHCO}-R_5$ または $-\text{NHSO}_2-R_5$ (式中、 R_5 はヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、アリールオキシ、アリール、ハロゲン、シクロアルキル、アルキルカルボニルオキシまたはカルバモイルで置換されていても良いアルキル；水素；アリール；アルコキシ；シクロアルキル；アルキルアミノ、2-フリル； R_2 は水素；またはアルコキシ、アルコキシアルコキシ、水酸基、アリールオキシ、アリール、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、フリル、アシルアミド、 NHCOR_5 、 NHSO_2R_5 、アリールオキシ、カルバモイル、アルコキシカルバモイル、アルキル置換カルバモイル、シアノ、アルカノイルオキシ、ハロゲンアルコキシカルボニル、サクシニイミド、グルタルイミド、フタルイミド、2-ピロリジノ、サルファモイル、アルキル置換サルファモイル、アルキルスルホンアミド、 $-\text{NHSO}_2$ -アリール、 $-\text{NHCOO}$ -アルキル、 $-\text{NHCONH}$ -アルキル、アルキルスルホニル、アリ

(5)

タルイミド、2-ピロリドノ、シアノ、カルバモイル、 $-\text{CONH}$ (アルキル)、アルコキシアルコキシ、アルキルチオ、ハロゲン、アリールチオ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選択される1ないし3個の置換基を持つてことができ、

更に、上記種々のアリール基はアルキル、アルコキシ、シアノ、ハロゲン、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニル、 $-\text{CONH}_2$ およびアルキルチオから選択される1ないし3個の置換基で置換されていても良い)；かつ

カブラーは式



(4)

ールスルホニル、アルキルチオ、アリールチオ、または $-\text{SO}_3M$ で置換されていても良いアリール；シクロアルキル；およびアルキルから選択され； M は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ または H^+ ； R_3 および R_4 はそれぞれ水素またはアルキルから選択され； Z はアルキレン；アリール、アリールオキシ、アルコキシ、 $-\text{OCO}$ (アルキル)、ハロゲン、ヒドロキシまたは $-\text{SO}_3M$ で置換されているアルキレン；および $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m-\text{X}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p-$ (式中、 m は1、2または3、 p は0、1、2または3、 X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}-$ アルキル、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ アルキル、 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ アルキル、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ アリール、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ シクロヘキシル、 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ シクロヘキシル、 $-\text{N}-\text{CO}-$ アリール、 $-\text{CO}-\text{N}-$ アリール、 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NCO}-$ アルキル、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{NHCONH}-$ である)から選択され；

アルキル、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ アリール、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ シクロヘキシル、 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ シクロヘキシル、 $-\text{N}-\text{CO}-$ アリール、 $-\text{CO}-\text{N}-$ アリール、 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NCO}-$ アルキル、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ 、または $-\text{NHCONH}-$ である)から選択され；

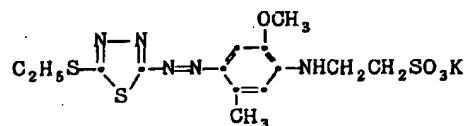
(6)

カブラー中の種々のアリール基はアルキル、アルコキシまたはハロゲンで置換されていても良いから誘導され；

ここで前記全ての基のアルキルまたはアルキレン部分は炭素数1ないし6の直鎖または分岐鎖であり、かつアリール部分は6ないし12個の炭素原子を持つ）

2) 前記 R_1 が水素、アルキルまたはアルコキシであり； R_2 が水素またはアルキルであり；Zがアルキレンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物

3) 式

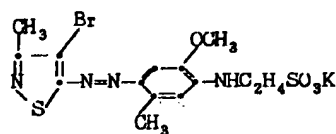


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

4) 式

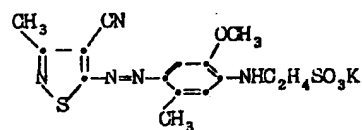
(7)

7) 式



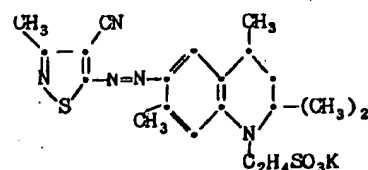
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

8) 式

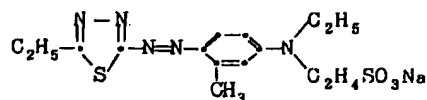


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

9) 式

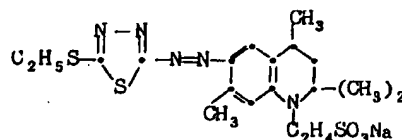


(9)



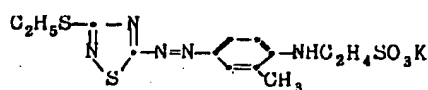
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

5) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

6) 式

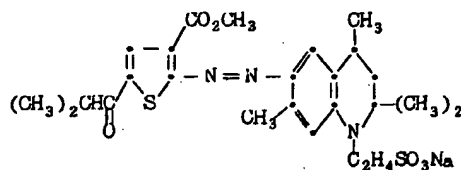


で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

(8)

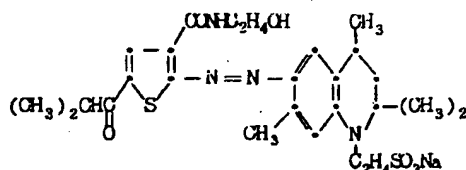
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

10) 式



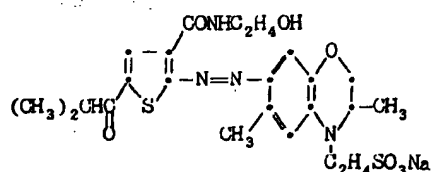
で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

11) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

12) 式



で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物。

3.〔発明の詳細な説明〕

本発明は、ジアゾ化した5員複素環アミンおよびある種のアニリン；1,2,3,4-テトラヒドロキノリン；およびスルホアルキル基を持つベンゾモルホリノカブラーから誘導されるモノアゾ染料に関する。これらの染料は合成繊維、酢酸セルロースおよびウールの染色に有用であり、かつポリアミド繊維に堅牢な紫色ないし青色を与える。この染料は、光、揮発、オゾン、窒素酸化物、汗、クロッキングおよび洗濯に対する堅牢性を示し、かつ優れたビルド、pH安定性、耐ブルーミング、色の濃さ、均染性およびミグレーションを示す。

本発明によれば、下式で表される染料が与えら

(1)

置換基を持つていても良く、

環Ⅱはアルキル、置換アルキル、アリール、アルキルチオ、シクロヘキシルチオ、置換アルキルチオ、およびアルキルスルホニルから選択される置換基を持つていても良く、

環Ⅲはアルキル、置換アルキル、ハロゲン、シアノ、カルバモイル、-CONH-アルキル、-CONH-置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、置換アルキルチオ、アルケニルチオ、アリールチオ、シクロヘキシルチオ、アルキルスルホニル、S-複素環、アリールオキシ、-SCN、およびアルコキシから選択される1または2個の置換基を持つていても良く、

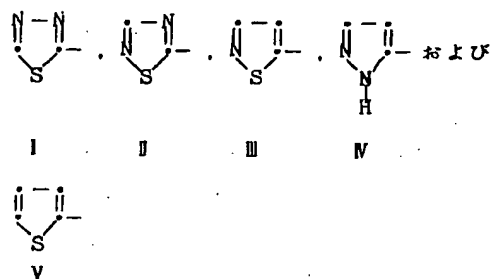
環Ⅳはアルキル、置換アルキル、アルコキシカルボニル、アルキルチオ、アリール、-SO₂-アリール、-SO₂-シクロアルキル、シアノ、カルバモイル、アルキルカルバモイル、アルキルカルボニル、置換アルキルカルバモイル、およびアルキルスルホニルから選択される1または2以上の置換基を持つていても良く、かつ

(1)

れる。

D - N = N - (カブラー)

式中、Dは下記の式で表される複素環基から選択され、



〔式中、環Ⅰはアルキル、置換アルキル、アルコキシ、ハロゲン、アルキルスルホニル、-SO₂O-アリール、-SO₂NH₂、-SO₂NH-アルキル、-SO₂N-（ジアルキル）、アリールスルホニル、-SO₂NH₂-置換アルキル、-SO₂NH-アリール、アシルアミノ、アリール、アリールチオ、アルケニルチオ、シクロヘキシルチオ、チオシアノ、シクロヘキシルスルホニル、アルキルチオ、置換アルキルチオおよびシクロヘキシルから選択される

(2)

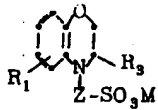
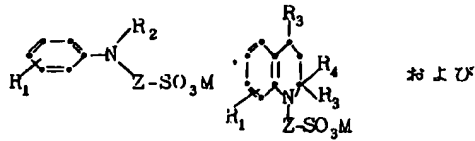
環Ⅴはアルキル、置換アルキル、シアノ、アルコキシカルボニル、アシル、アロイル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、カルバモイル、アルキルカルバモイル、置換アルキルカルバモイル、アリール、ハロゲン、スルファモイル、-SCN、アルキルチオ、アルキルスルファモイル、置換アルキルスルファモイルおよびホルミルから選択される1ないし3個の置換基を持つていても良く、

ここで、アルコキシ基中に存在するアルキル基も含む上記種々のアルキル基は水酸基、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、シクロヘキシル、アルキルシクロヘキシル、アシルオキシ、アルコキシカルボニル、アシルアミド、アルキルスルホンアミド、サクシニイミド、グルタレイミド、フタルイミド、2-ピロリドノ、シアノ、カルバモイル、-CONH(アルキル)、アルコキシアルコキシ、アルキルチオ、ハロゲン、アリールチオ、アルキルスルホニルおよびアリールスルホニルから選択される1ないし3個の置換基を持つことができ、

(3)

更に、上記種々のアリール基はアルキル、アルコキシ、シアノ、ハロゲン、アルコシカルボニル、アルキルスルホニル、 $-\text{CONH}_2$ およびアルキルチオから選択される1ないし3個の置換基で置換されていても良い。：かつ

カブラーは式



〔式中、 R_1 は水素またはアルキル、ハロゲン、アルキルチオ、アルコキシ、アリールオキシ、および $-\text{NHCO}-R_5$ または $-\text{NHSO}_2-R_5$ (式中、 R_5 はヒドロキシ、アルコキシ、シアノ、アリールオキシ、アリール、ハロゲン、シクロアルキル、アルキルカルボニルオキシまたはカルバモイルで置換されていても良いアルキル；水素；アリール；アルコキシ；シクロアルキル；アルキルアミノ；2

-フリル； R_2 は水素；またはアルコキシ、アルコシアルコキシ、水酸基、アリールオキシ、アリール、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、フリル、アシルアミド、 NHCOR_5 、 NHSO_2R_5 、アリールオキシ、カルバモイル、アルコシカルバモイル、アルキル置換カルバモイル、シアノ、アルカノイルオキシ、ハロゲン、アルコシカルボニル、サクシンイミド、グルタルイミド、フタリイミド、2-ピロリジノ、サルファモイル、アルキル置換サルファモイル、アルキルスルホンアミド、 $-\text{NHSO}_2$ -アリール、 $-\text{NHCOO}-$ アルキル、 $-\text{NHCONH}-$ アルキル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキルチオ、アリールチオ、または $-\text{SO}_3M$ で置換されていても良いアリール；シクロアルキル；またはアルキルから選択され； M は Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ または H^+ ； R_3 および R_4 はそれぞれ水素またはアルキルから選択され； Z はアルキレン；アリール、アリールオキシ、アルコキシ、 $-\text{OCO}$ (アルキル)、ハロゲン、ヒドロキシまたは $-\text{SO}_3M$ で置換されているアルキレン；

(16)

およひ $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_m-\text{X}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_p-$ (式中、 m は1、2または3、 p は0、1、2または3、 X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHSO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}-$ アルキル、 $-\text{N}-\text{SO}_2$ -アルキル、

アルキル アルキル
 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2$ -アリール、
 $-\text{N}-\text{SO}_2$ -シクロヘキシル、 $-\text{SO}_2-\text{N}-$ シクロヘキシル、
 $-\text{N}-\text{CO}-$ アリール、 $-\text{CO}-\text{N}-$ アリール、

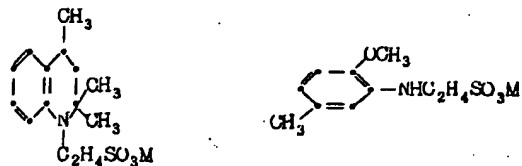
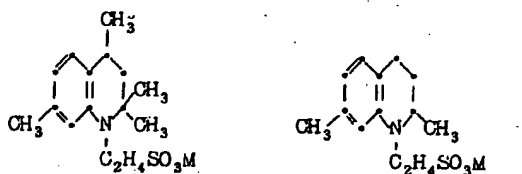
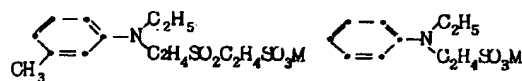
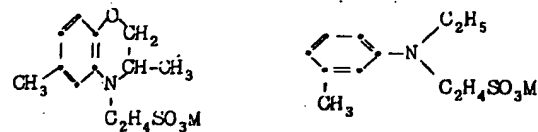
アリール
 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{NCO}-$ アルキル、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、

$-\text{NHCOO}-$ 、アルキル アルキル アリール
 $-\text{N}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{N}-$ 、 $-\text{N}-\text{SO}_2-$ 、

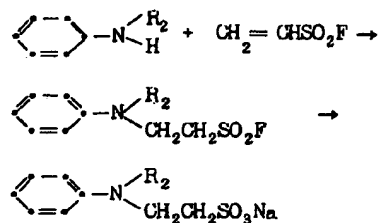
または $-\text{NHCNH}-$ (である) から選択され；

カブラー中の種々のアリール基はアルキル、アルコキシまたはハロゲンで置換されていても良く；前記の全ての基のアルキルまたはアルキレン部分は炭素数1ないし6の直鎖または分岐鎖であり、かつアリール部分は6ないし12個の炭素を持つて表される。

下記カブラーは本発明の実施に特に有用である。

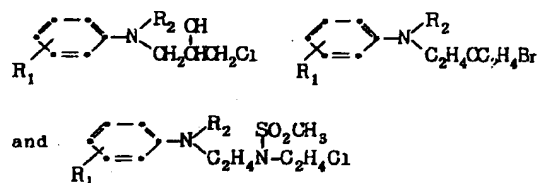


サルホエチル基含有中間体カプラーは適当なアニリン、テトラヒドロキノリンおよびベンゾモルホリンをビニルスルホニクロリドと反応させ、次いで塩基性加水分解することによつて最も純粋な状態で製造できる。典型的反応は



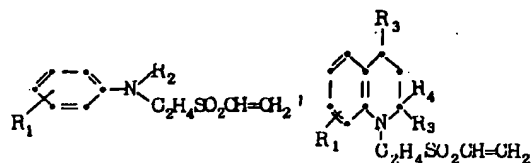
スルホ基を含有するこれらカプラーの製造に有用な他の一般的方法は R. B. Wagner および H. D. Zook 「シンセチック オーガニック ケミストリー (Synthetic Organic Chemistry)」 ジョーンズウィリーアンドサンズ インコーポレーテッド (John Wiley & Sons, Inc.) ニューヨーク、1953、p 812-819 に記述されている。3つの適切な方法は (I) メルカプタンの酸化；(II) ア

(19)



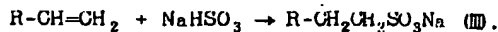
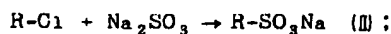
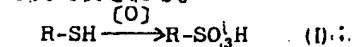
ハロゲン含有カプラーは、この技術分野において良く知られている方法により、相当する既知ヒドロキシ化合物を POCl_3 、 SOCl_2 、 POBr_3 、 PBr_3 およびその同効の化合物と反応させることにより製造できる。テトラヒドロキノリンおよびベンゾモルホリンも同様に製造される。

下記カプラー中間体は、例えば米国特許第 3,369,013 号、3,415,810 号および 3,472,833 号明細書に開示されているような方法により、重亜硫酸ナトリウムと反応することのできるビニル基を含有する化合物の典型例である。

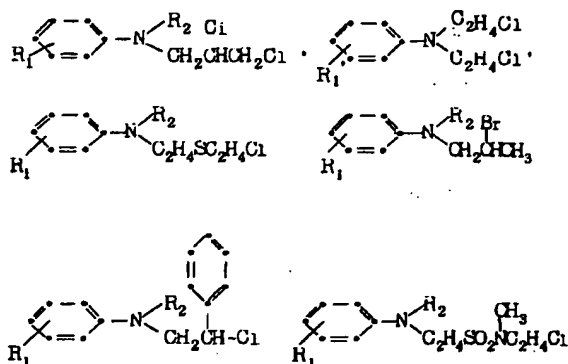


(20)

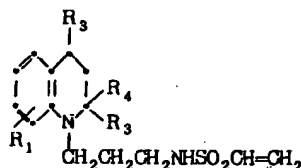
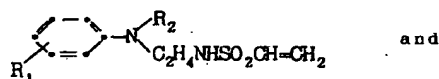
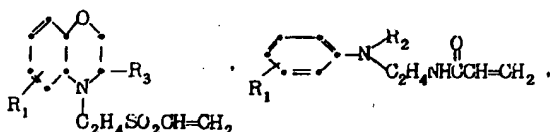
ルカリサルファイトのアルキル化；および(III)不飽和化合物へのビスルファイトの付加であり、下記



下記カプラー中間体（各中間体において、アニリンベンゼン環は前述のように置換できる）は方法(II)によつて亜硫酸ナトリウムと反応させる為に適している典型的な化合物である。



(21)



アクリルアミドおよびビニルスルホンアミド基を含有する中間体は、良く知られた方法で相当するアミノ化合物をそれぞれアクリロイルクロリドおよびビニルスルホニクロリドと反応させることに製造できる。

N-(2-フロスルホニルエチル)-N-エチル-m-トリイジン

の製造

N-エチル-m-トリイジン (66.5g; 0.5

(22)

モル)をイソプロピルアルコール(75 ml)に溶解し、この溶液にピニルスルホニルフロライド(55 g; 0.5モル)を1時間15分にわたって滴下した。反応混合物の温度は38℃に上昇した。反応混合物を周囲温度で1時間撹拌し、次いで500 mlの水に注いだ。生成物をろ取し、水洗し、風乾した。生成物は32ないし34℃で溶融した。

N-(2-カリウムスルホエチル)-N-エチル-m-トリライジンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチル-m-トリライジン(24.5 g; 0.1モル)を水(200 ml)と10 gの水酸化カリウムと共に室温で1ないし3時間または薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示されるまで撹拌した。生成物は単離せずに、水溶液としてカップリング反応に用いた。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチルアニリンの製造

N-エチルアニリン(48.4 g; 0.4モル)、

(23)

アセトアミドアニリンの製造

2-メチル-5-アセトアミドアニリン(49.2 g; 0.3モル)、トリエチルアミン(32.7 g; 0.3モル)およびp-ジオキサン(350 ml)を室温でいつしよに撹拌した。2-クロロエタンスルホニルフロライド(43.0 g; 0.3モル)を滴下し、温度を45℃に上昇させた。次いで、反応混合物を還流程度で3時間加熱した。薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示された時に、反応混合物を冷却し、次いで水(2000 ml)に注いだ。生成物をろ取し、水洗した。この生成物の融点は154-155℃であつた。

N-(2-カリウムスルホエチル)-2-メチル-5-アセトアミドアニリンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メチル-5-アセトアミドアニリン(13.7 g; 0.05モル)を水(100 ml)および水酸化カリウム(5.0 g)中で2時間または薄層クロマトグラフィーが反応完了を示すまで撹拌した。得られた水溶液は更に処理すること無しにカップリング

(24)

トリエチルアミン(40.4 g; 0.4モル)およびベンゼン(100 ml)を室温でいつしよに撹拌し、次いでこの混合物に2-クロロエタンスルホニルフロライド(58.6 g; 0.4モル)を滴下した。添加が完了した後、反応混合物を15時間加熱還流した。反応混合物を冷却し、不溶性塩を去し、次いでベンゼンを留去した。粗生成物をヘキサン(150 ml)中に注ぎ、戸過およびヘキサンでの洗浄により精製した。生成物の融点は48-50℃であつた。

N-(2-カリウムスルホエチル)-N-エチルアニリンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチルアニリン(22.8 g; 0.1モル)を水(200 ml)および水酸化カリウム(10 g)にて1ないし3時間または薄層クロマトグラフィーによつて反応の完了が示されるまで撹拌した。生成物は単離することなく水溶液としてカップリング反応に使用した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メチル-5-

(24)

反応に使用した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2-メトキシ-5-メチルアニリンの製造

2-メトキシ-5-メチルアニリン(34.3 g; 0.25モル)をN,N-ジメチルホルムアミド(50 ml)中に溶解した。この溶液にピニルスルホニルフロライド(28.0 g; 0.26モル)を20ないし30℃で添加した。添加が完了した後、反応混合物を周囲温度で1時間撹拌した。反応混合物を水(400 ml)中に反応混合物を注ぎ、生成物をろ取し、水洗し、風乾した。生成物の融点は56-58℃であつた。相当するN-(2-カリウムスルホエチル)-2-メトキシ-5-メチルアニリンを前記の水酸化カリウムを用いる技術により製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノシンの製造

2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノシ(94.5 g; 0.5モル)を酢酸(200 ml)中に溶解した。反応混合物を50℃

(25)

に加熱し、ビニルスルホニルフロライド(4.40g; 0.5モル)を48-50℃で30分にわたって添加した。次いで、反応混合物を50-55℃で2.5時間加熱撹拌した。薄層クロマトグラフィーによつて反応が完了したことが示された。反応混合物を水(1200ml)に注ぎ、生成物を採取し、水洗し、風乾した。生成物の融点は67-69℃であつた。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノ、およびN-(2-フロロスルホニルエチル)-2,7-ジメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを同様の方法で製造した。

N-(2-カリウムスルホエチル)-2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンの製造

N-(2-フロロスルホニルエチル)-2,2,4,7-テトラメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン(12.0g, 0.04モル)を水(100ml)および水酸化ナトリウム(5.0g)と共に撹拌し、50℃に30分間加熱し、次いで室温に戻した後、1.5時間撹拌した。薄層クロマトグラフィーによつて

の油状生成物を得た。

同様の方法で水酸化カリウムを用いて相当するN-(2-カリウムスルホエチル)-3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジンを製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-N-エチル-m-アセトアミドアニリンの製造

N-エチル-m-アセトアミドアニリン(178.0g; 1.0モル)をイソプロピルアルコール(450ml)中に溶解し、ビニルスルホニルフロライド(110g; 1.0モル)を滴下した。液温は40℃に上昇した。反応混合物を2.5時間撹拌し、生成物を採取し、冷エタノールで洗浄し、風乾した。

N-(2-ナトリウムスルホエチル)-スルホニルエチル-N-エチル-m-トルイジンの製造

N-(2-ビニルスルホニルエチル)-N-エチル-m-トルイジン(25.3g; 0.1モル)を100mlの水中で重亜硫酸ナトリウム(11.0g; 0.1モル)と共に撹拌した。反応混合物を遠流温度に加熱し、その温度を15分間維持した。透明

れば反応の完了が示された。生成物は単離されることなく、水溶液としてカップリング反応に使用された。

同様な方法により、塩基として水酸化カリウムを用いることによりN-(2-カリウムスルホエチル)-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンおよびN-(2-カリウムスルホエチル)-2,7-ジメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンを製造した。

N-(2-フロロスルホニルエチル)-3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジンの製造

3,6-ジメチル-2,3-ジヒドロ-1,4-ベンゾキサジン(16.3g; 0.1モル)を周囲温度で酢酸(40ml)に溶解し、ビニルスルホニルフロライド(11g; 0.1モル)を25ないし35℃で滴下した。1.5時間撹拌後、反応は完了した。反応混合物を水(400ml)中に注いだ。分離した暗色油をヘキサン(1200ml)で抽出し、ヘキサン溶液を硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを除去し、ヘキサンを留去して23.3g

24

溶液をエタノール(200ml)中に注ぎ、冷却した。得られた白色固体生成物を採取し、風乾した。融点は273-240℃であつた。

ビニルスルホニルフロライドは米国特許第

2,653,973号および第2,884,452号明細書に記載されている方法で、およびエル、ゼットソボロンスキー等[J.Gen.Chem.USSR]28,1913(1958)に記載の方法によつて製造することもできる。アミンジアゾ前駆体はよく知られた方法で容易に入手できる中間体から製造できる。

本発明を以下の実施例により更に説明する。これら実施例は単なる説明の爲であり、本発明の範囲を限定する意図ではない。

実施例1-10: 2-アミノ-5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾールのジアゾ化およびカップリング

硝酸ナトリウム(3.6g)を断続的に25mlの濃硫酸に添加した。溶液を冷却し、100mlの1:5酸(1重量部のプロピオン酸:5重量部の酢

24

酸)を15℃以下の温度で添加した。混合物を冷却し、2-アミノ-5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール(8.05g; 0.05モル)を10℃以下で添加した。0-5℃で2時間撹拌後、0.005モル量のジアゾニウム塩を温度を5℃以下に保ちながら水または稀硫酸中における下記のカプラー0.005モルに添加した。

N-エチル-N-(2-スルホエチル)-m-トリイジン、K-塩(実施例1)

N-エチル-N-(2-スルホエチル)-2-メトキシ-5-メチルアニリン、K-塩(実施例2)

5-アセトアミド-2-メチル-N-(2-スルホエチル)アニリン、K-塩(実施例3)

N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,2,4,7-テトラメチルキノリン、K-塩(実施例4)

N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン、K-塩(実施例5)

2,7-ジメチル-N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、K-塩(実施例6)

8-メトキシ-5-メチル-N-(2-スルホエチル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、K-塩(実施例7)

2,7-ジメチル-N-(2,3-ジスルホプロピル)-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、K-塩(実施例8)

2,3-ジヒドロ-3,6-ジメチル-N-(2-スルホエチル)-1,4-ベンゾキサジン、K-塩(実施例9)

2,3-ジヒドロ-3-メチル-7-メトキシ-N-(2-スルホエチル)-1,4-ベンゾキサジン、K-塩(実施例10)

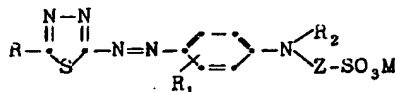
染料は酢酸カリウムで中和し、カップリング混合物は1時間放置した。合計容量が200ないし300mlになるように水を添加し、染料をろ取し、水洗し、風乾した。

生成物は単離された場合には約等重量の染料と硫酸カリウムとを普通含有しており、更に精製することなくポリアミド繊維を赤色に染色するために用いられる。以下の表における染料は同様の方法で製造された。水酸化ナトリウムおよび水酸化アンモニウムを用いる中和により、それぞれ相当するナトリウム塩およびアンモニウム塩が生じる。

31

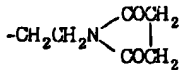
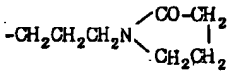
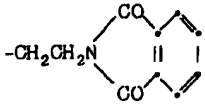
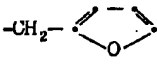
32

表 1



R	R ₁	R ₂	Z	M
5-CH ₃	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-CH ₂ CH ₃	2-Cl	"	"	"
5-CH ₂ CH(CH ₃)	2,5-di-Cl	"	"	"
5-C ₆ H ₅	2,5-di-CH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₁₁	2,5-di-OCH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -n-Cl	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
5-C ₆ H ₄ -o-CH ₃	2-OCH ₃ , 5-NHCOOCH ₃	H	"	"
5-C ₆ H ₄ -m-OCH ₃	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
5-SCH ₃	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
"	3-NHCOOCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	3-NHCOOCH ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OH	"	"
"	3-NHCOOCH ₂ CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHCOOCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHCOOCH ₂ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHCOOCH ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"

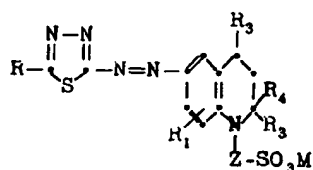
33

"	3-NHCONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
5-OC ₂ H ₅	3-NHCOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
5-SC ₂ H ₅	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
5-Cl	"	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	"	"
5-SO ₂ CH ₃	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
5-OC ₄ H ₉ -n	"		"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OH	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
5-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
5-S-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
84				
5-SCH ₂ SC ₆ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
5-SO ₂ CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
5-SO ₂ NH ₂	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₂ H ₅	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCN	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCH ₃)CH ₂ -	"
5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₃ C ₆ H ₅	2-OC ₃ H ₇ , 5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
5-SCH ₂ CH=CH ₂	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	H	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N(COCH ₂) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SC ₆ H ₁₁	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅ -	"
5-SC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-I	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
5-Br	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ N(COCH ₂) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₅ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOONHC ₂ H ₄ -	"
5-NHCOOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"



66

表 2




R	R ₁	R ₂	R ₄	Z	M
H	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	7-OCH ₃	"	"	"	"
5-CH ₃	7-Cl	"	"	"	"
5-CH ₂ CH ₃	7-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
5-CH(CH ₃) ₂	5,8- β -OCH ₃	"	"	"	"
5-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	5,8- β -CH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₅	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₁₁	8-OCH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -o-Cl	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
5-C ₆ H ₄ -n-CH ₃	7-CH ₃	"	"	"	"
5-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	7-NHCOOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
5-OC ₂ H ₅	7-NHCOH	"	"	"	"

67

"	7-NHCOCH ₂ OCH ₃	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
5-Cl	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ OH	"	"	"	"
5-I	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-Br	7-NHCOCH ₂ CH ₂ 	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₃	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NH ₂	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
5-SO ₂ N(CH ₃) ₂	7-NHCO- 	"	CH ₃	"	"
5-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
5-SO ₂ NHC ₃ H ₆ OCH ₃	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	7-CH ₃	"	H	"	"

(39)

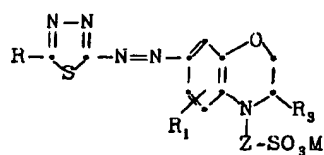
5-SC ₆ H ₅	"	"	"	"	"
5-SC ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₃ C ₆ H ₅	"	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH=CH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SCH ₂ COOC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCCH ₂ CH ₂ -	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
5-SCN	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
5-SCH ₂ CH ₂ N 	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
5-SCH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"

(39)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
5-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-NHCOOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"


(40)

表 3





R	R ₁	R ₃	Z	M
H	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
5-CH ₃	6-CH ₃	"	"	"
5-CH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	6-OCH ₃	"	"	"
5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -n-C1	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-C ₆ H ₄ -n-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCCH ₂ CH ₂ -	"
5-OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
5-OCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
5-C ₆ H ₁₁	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SCN	6-NHCOOCH ₃	"	"	Na ⁺

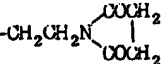
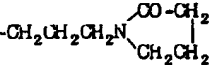
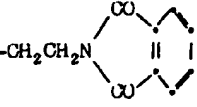
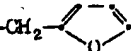
(41)

5-SCH ₃	6-NHCOOH	"	"	"
5-SCH ₂ CH(CH ₃) ₂	6-NHCOOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ CH=CH ₂	6-NHCOOCH ₂ Cl	"	"	"
5-SC ₆ H ₁₁	6-NHCOOCH ₂ CN	"	"	"
5-SC ₆ H ₅	6-NHCOOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₅	6-NHCOOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	6-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	6-NHCONHC ₂ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OH	6-NHOC ₆ H ₅	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ Cl	6-NHOC ₆ H ₁₁	"	"	"
5-SCH ₂ COOC ₂ H ₅	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ OOCH ₃	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"	"
5-SCH ₂ C ₆ H ₁₁	6-NHCO- 	"	"	"
5-SO ₂ CH ₃	6-NHCOOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
5-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
5-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	"
5-SO ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"

(42)

5-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N- 	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₃	"	"	"	"
5-SCH ₂ CH ₂ N- 	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
5-SO ₂ NH ₂	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
5-SO ₂ NHC ₃ H ₆ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHC ₂ H ₅ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₁₁	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₃ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SO ₂ NHC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
5-NHCOOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
5-SC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₃ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OOCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ -	"

(43)

"	3-NHCONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
"	3-NHCOOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
3-C ₆ H ₅	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
3-C ₆ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	"	"
"	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"		"	"
"	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
"	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

(46)

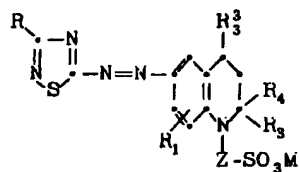
3-SO ₂ CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-
3-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-
3-SCH ₂ C ₆ H ₅	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -
3-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
3-SC ₆ H ₁₁	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ -
3-SC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -
"	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	C ₂ H ₅	"
"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -
"	"	H	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₂ COOCH ₃	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₅ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -
3-SCH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ BO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -

(47)

"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHC}_2\text{H}_4-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$	"


(48)

表 5



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	7-Cl	"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- β -OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- β -CH ₃	"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
3-SCH ₃	7-CH ₃	"	"	"	"
3-C ₆ H ₅	7-NHCOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHOCH ₃	"	"	"	"
"	7-NHOCH ₂ CH ₃	"	"	"	"

(49)

"	7-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"	"
"	7-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	7-NHCONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ CN	"	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	7-NHCOCH ₂ OH	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	7-NHCOCH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	"	"	"	"
"	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-Cl	7-NHCO- 	"	CH ₃	"	"
3-SO ₂ CH ₃	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-SC ₆ H ₁₁	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"	"

60)

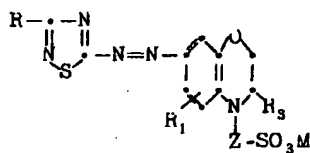
3-SCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅	"	"	"	"	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ CONHC ₄ H ₉ -n	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-SC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"

61)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"


52

表 6



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-OCH ₃	"	"	"
3-SCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₂ CH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCCH ₂ CH ₂ -	"
3-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-SCH ₂ COOCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-SCH ₂ C ₆ H ₅	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-SC ₆ H ₁₁	6-NHCOOCH ₃	"	"	Na ⁺

53

3-SuH ₃	6-NHCOOH	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CN	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃	6-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	6-NHCOONHC ₂ H ₅	"	"	"
3-C ₆ H ₅	6-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	6-NHCOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -γ-Cl	6-NHCO ₂ CH ₃	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -m-CH ₃	6-NHCO- 	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CH ₃	6-NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3-C ₆ H ₄ -o-CONH ₂	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-C ₆ H ₄ -o-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-S-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"	"
3-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"

54

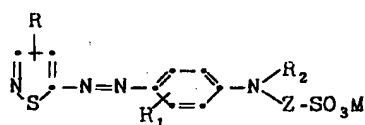
3-SO ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₁₁	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-SCH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ OH	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-SuH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)-CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
3-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"

55

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

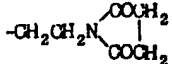
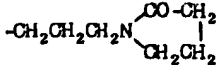
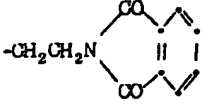
66

表 7

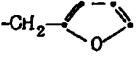



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃ , 4-Br	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	2-Cl	"	"	"
"	2,5-ジ-G1	"	"	"
"	2,5-ジ-CH ₃	"	"	"
"	2,5-ジ-OCH ₃	"	"	"
"	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	2-OCH ₃ , 5-NHCOCH ₃	H	"	"
"	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
"	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
"	3-NHCOCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	3-NHCOCH ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"

67

"	3-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"
3-CH ₃ -4-Cl	3-NHCOONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
"	3-NHCOOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
"	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-CN	3-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₅	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH=CH ₂	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	"	"
"	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"		"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ C ₂ H ₅	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₁₁	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺

58

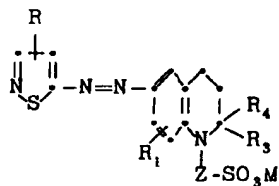
3-CH ₃ -4-OC ₂ H ₅	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
3-Cl-4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-SCN	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-Br-4-COOCH ₃	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₅	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCH ₃)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₄ OH	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₄ H ₉ -n	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	H	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Br	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(OOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"

59

"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₅ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Cl	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OOOCH ₂ CH ₂ -	"





60

表 8



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃ -4-Br	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	7-Cl	"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	5, 8- <i>syn</i> -OCH ₃	"	"	"	"
"	5, 8- <i>syn</i> -CH ₃	"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
"	7-CH ₃	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-CN	7-NHCOOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHCOOH	"	"	"	"

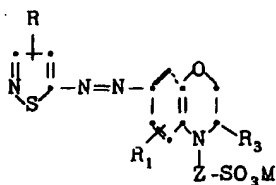
61

"	7-NHCOOCH ₂ OCH ₃	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₅	7-NHCOOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHCOOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOOCH ₂ Cl	"	"	"	"
3-CH ₃	7-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-Cl	7-NHCONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	7-NHCOOCH ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHCOOCH ₂ OH	"	"	"	"
3-Cl-4-CN	7-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-Br-4-COOCH ₃	7-NHCOOCH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-COOCH ₃	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₄ OH	7-NHCOO- 	"	CH ₃	"	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₄ H ₉ -n	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₃ H ₇ OCH ₃	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"
62					
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₃	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₅	"	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₄ -p-C(CH ₃) ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₄ -p-Cl	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CH ₃ -4-SC ₆ H ₁₁	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-SCN	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
3-CH ₃ -4-OC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"

3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH=CH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-Br	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"


64

表 9






<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CH ₃ -4-Cl	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	H	H	"	"
"	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
3-Cl-4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-OCH ₃	"	"	"
3-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-COOC ₂ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONH ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₂ H ₄ OH	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₄ H ₉ -n	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-CH ₃ -4-CONHC ₃ H ₇ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CH ₃ -4-CO ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"

65

3-CH ₃ -4-CONHCH ₃	6-NHCOCH ₃	"	"	Na ⁺
3-CH ₃ -4-Br	6-NHCOOH	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CN	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SC ₂ H ₅	6-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ OH	6-NHCONHC ₂ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH=CH ₂	6-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	6-NHCOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₅	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₄ -p-C(CH ₃) ₂	6-NHCOCH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-C ₆ H ₁₁	6-NHCO- 	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OH	6-NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3-CH ₃ -4-SO ₂ CH ₂ CH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CH ₃ -4-OC ₆ H ₄ -p-OCH ₃	"	"	"	"

66

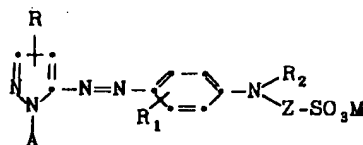
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-S-  -NHCOCH ₃	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-S- 	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-SCH ₂ COOCH ₃	"	"	"	"
3-CH ₃ -4-OC ₂ H ₅	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CH ₃ -4-Br	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)-CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ -	"

67

"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_3)-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5)-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_4-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"

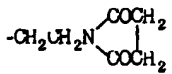
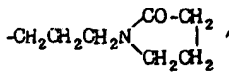
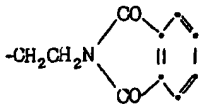
69

表 10

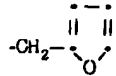


<u>A</u>	<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
H	4-CN	2-CH ₃	H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	K ⁺
"	"	2-Cl	"	"	"
"	"	2,5- > -Cl	"	"	"
"	"	2,5- > -CH ₃	"	"	"
"	"	2,5- > -OCH ₃	"	"	"
"	"	3-OCH ₃	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
"	"	2-OCH ₃ , 5-NHCOCH ₃	H	"	"
"	"	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
"	"	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
"	"	3-NHCOCH ₃	$-\text{C}_2\text{H}_5$	"	"
"	"	3-NHCOCH ₂ H ₅	$-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$	"	"
"	"	3-NHCOCH ₂ OH	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	"	"
"	"	3-NHCOCH ₂ OCH ₃	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	"	"
"	"	3-NHCOCH ₂ H ₅	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$	"	"

69

"	"	3-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"
"	"	3-NHCONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
C ₆ H ₅	3-SC ₂ H ₅ -4-CN	3-NHCOOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COOCH ₃	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-CONH ₂	3-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	"	"
"	3-SCH ₃ -4-CN	3-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
COCH ₃	4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅	"	"
H	"	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
"	"	"		"	"
"	"	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
COOC ₂ H ₅	"	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺

(70)

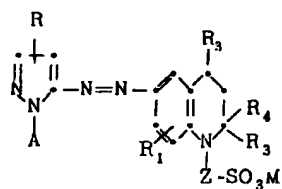
H	"	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
CH ₃	4-CN	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)	"
"	4-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
"	4-CONH ₂	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
-CH ₂ CH ₃	4-CN	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OOCH ₃)CH ₂ -	"
"	4-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₄ -p-Cl	"	2-OCH ₃ .5-CH ₃	C ₂ H ₅	"	"
C ₆ H ₄ -o-CH ₃	"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	"	H	"	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
H	4-CONHC ₂ H ₄ OH	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅ -	"
"	4-CONHC ₄ H ₉ -n	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₃ H ₇ OCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂	"

(71)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ CH ₃	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ CH ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
H	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

72


表 11



A	R	R ₁	R ₂	R ₄	Z	M
H	4-CN	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	7-CH ₃	"	"	"	"
"	"	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	7-Cl	"	"	"	"
"	"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	5,8- \rightarrow -OCH ₃	"	"	"	"
"	"	5,8- \rightarrow -CH ₃	"	"	"	"
"	"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	"	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
"	"	7-CH ₃	"	"	"	"
CH ₃	"	7-NHCOOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	"	7-NHCOOH	"	"	"	"

73

H	4-COOCH ₃	7-NHCOCH ₂ OCH ₃	"	"	"	"
H	4-COOC ₂ H ₅	7-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
H	4-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
H	4-CONH ₂	7-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"	"
H	4-CONHC ₂ H ₅	7-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"	"
"	"	7-NHCOOC ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	"	7-NHCOONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
C ₆ H ₅	4-CN	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
"	"	7-NHCOCH ₂ CN	"	"	"	"
C ₆ H ₄ -p-Cl	"	7-NHCOCH ₂ OH	"	"	"	"
C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	7-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"

SO ₂ CH ₃	"	7-NHCOCH ₂ CH ₂ ^O COCH ₃	"	"	"	"
"	4-COOCH ₃	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
SO ₂ C ₆ H ₅	"	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
"	4-CN	7-NHCO- 	"	CH ₃	"	"
"	4-CONHC ₂ H ₄ OH	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	4-COOCH(CH ₃) ₂	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"

(74)

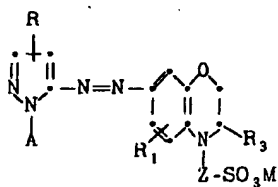
CH ₃	3-SC ₂ H ₅ -4-CN	7-CH ₃	"	H	"	"
C ₆ H ₅	"	"	"	"	"	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	3-SC ₂ H ₅ -4-COOC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	3-SO ₂ CH ₃ -4-COOCH ₃	"	"	"	"	"
"	3-SC ₆ H ₅ -4-COOCH ₃	"	"	"	"	"
COCH ₃	4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	4-COOCH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₅ CH ₂ -	"
H	3-CH ₂ CN-4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
H	3-CH ₂ CONH ₂ -4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
H	4-CN	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₃ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"

(75)

"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"

(76)

表 12



A	R	R ₁	R ₃	Z	M
H	4-CN	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	"	H	H	"	"
CH ₃	"	"	CH ₃	"	"
"	4-COOCH ₃	6-CH ₃	"	"	"
"	4-COOC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONH ₂	6-OCH ₃	"	"	"
"	4-CONHC ₂ H ₄ OH	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₃ H ₇ OCH ₃	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
"	4-CONHC ₂ H ₄ NHCOCH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
-CH ₂ CH ₃	4-CN	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₂ CH ₂ -	"
C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
"	4-COOCH ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
"	4-CONH ₂	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"

(77)

C_6H_4-o-Cl	"	$\delta-NHCOCH_3$	"	"	Na^+
H	"	$\delta-NHCOH$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$\delta-NHCOCH_2CH_2OCH_3$	"	"	"
"	"	$\delta-NHCOCH_2Cl$	"	"	"
"	$4-CONHC_4H_9-n$	$\delta-NHCOCH_2CN$	"	"	"
"	"	$\delta-NHCOCH_2CONH_2$	"	"	"
"	"	$\delta-NHCOCH_2OC_6H_5$	"	"	"
SO_2CH_3	$4-CN$	$\delta-NHCOOC_2H_5$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$\delta-NHCONHC_2H_5$	"	"	"
H	$3-CH_2CN-4-CN$	$\delta-NHCOOC_6H_5$	"	"	"
C_6H_5	$3-SCH_3-4-CN$	$\delta-NHCOOC_6H_{11}$	"	"	"
"	$3-SCH_2CH_3-4-CN$	$\delta-NHSO_2CH_3$	"	"	"
"	$3-SCH_2CH_3-4-COOCH_3$	$\delta-NHCOCH_2CH_2COOCH_3$	"	"	"
"	$3-SCH_3-4-CONHC_4H_9-n$	$\delta-NHCO-\begin{array}{c} \cdot \cdot \\ \quad \\ \cdot \quad \cdot \end{array}$	"	"	"
$SO_2C_6H_5$	$4-CN$	$\delta-NHCOCH_2CH_2CH_2OH$	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	$\delta-CH_3$	"	$-CH_2CH_2CH_2$	"
$SO_2C_6H_4-p-CH_3$	$4-CN$	"	"	$-CH_2CH_2-$	"
$SO_2C_4H_9-n$	"	"	"	"	"

(78)

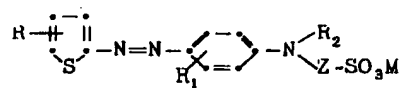
$COCH_3$	"	"	"	"	"
$COOC_2H_5$	"	"	"	"	"
CH_2CH_2OH	"	"	"	"	"
$C_6H_4-o-CH_3$	"	"	"	"	"
"	$4-COOCH_3$	"	"	"	"
"	$4-COOCH(CH_3)_2$	"	H	$-CH_2CH(CH_3)-$	"
$SO_2C_6H_{11}$	"	"	CH_3	$-CH_2CH_2N(SO_2CH_3)CH_2CH_2-$	K^+
H	$4-CN$	"	"	$-CH_2CH_2SO_2NHCH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(C_6H_5)CH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2SO_2N(C_6H_{11})CH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2CH_2CH_2N(SO_2CH_3)CH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2N(SO_2C_6H_4-p-CH_3)-CH_2CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2N(SO_2C_6H_{11})CH_2CH_2-$	"
C_6H_5	"	"	"	$-CH_2CH(Cl)CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(OH)CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(CH_2OCH_3)-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(CH_2OC_6H_5)-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH(COOCH_3)CH_2-$	"
"	"	"	"	$-CH_2CH_2NHCOCH_2-$	"

(79)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₅ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₅ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COC ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

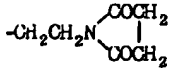
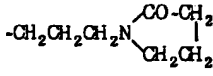
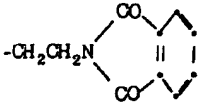
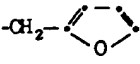
(80)

表 13



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3,5-ジ-CN-4-CH ₃	2-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	2-Cl	"	"	"
"	2,5-ジ-Cl	"	"	"
"	2,5-ジ-CH ₃	"	"	"
3-CN-5-C ₆ H ₅	2,5-ジ-OCH ₃	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-C ₆ H ₅	3-OCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
3-CONH ₂ -5-C ₆ H ₅	2-OCH ₃ , 5-NHCOOCH ₃	H	"	"
3-CONHC ₂ H ₅ -5-C ₆ H ₅	2-CH ₃ , 3-Cl	"	"	"
3-COOCH ₃	2-OCH ₃ , 5-Cl	"	"	"
3-CN	3-NHCOOCH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOC ₂ H ₅	3-NHOC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OH	-CH ₂ C ₆ H ₅	"	"
"	3-NHCOCH ₂ OCH ₃	-C ₆ H ₁₁	"	"
"	3-NHOC ₆ H ₅	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₃	3-NHCOOC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OC ₆ H ₅	"	"

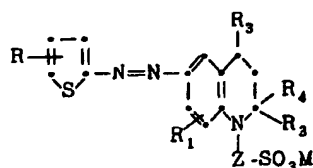
(81)

3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CN	3-NHOONHC ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OH	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-COC ₆ H ₅	3-NHCOC ₆ H ₁₁	-CH ₂ CN(CH ₃) ₂	"	"
3-COOCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	3-NHCOCH ₂ CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	"	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	3-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ OCOCH ₃	"	"
"	3-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	"	"
"	3-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NH ₂	"	"
"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₃	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-CN	"		-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-Br	"		"	"
3,5-ジ-SO ₂ CH ₃	3-OC ₆ H ₅		"	NH ₄ ⁺
3,5-ジ-SO ₂ NH ₂	3-CH ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	Na ⁺
3,5-ジ-SO ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	"		-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
82				
3-CN-5-COOCH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CN-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	-CH ₂ CH ₂ CN	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CN-S-COOC ₂ H ₅	"	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-CONH ₂ -5-COOC ₂ H ₅	2-SCH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONH ₂ -5-COOCH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-CH ₂ CH(OCOCH ₃)CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ Cl	-CH ₂ CH ₂ -	"
"	2-OCH ₃ , 5-CH ₃	-C ₂ H ₅	"	"
"	"	H	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	H	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CONHC ₃ H ₆ OCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	3-CH ₃	C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₄ H ₉ -n-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₅ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONH ₂ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
3-CONH ₂ -5-SO ₂ C ₄ H ₉ -n	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-SCN	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CHO-4-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONH ₂ -5-C ₆ H ₄ -p-CH ₃	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"

3-CN-5-COOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"


84

表 14



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₄</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-CONHC ₂ H ₅ -5-COOCH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
"	7-CH ₃	"	"	"	"
3-CONH ₂ -5-COOCH(CH ₃) ₂	7-OCH ₃	"	"	"	"
"	7-Cl	"	"	"	"
"	5-CH ₃ , 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- <i>o</i> -OCH ₃	"	"	"	"
"	5,8- <i>o</i> -CH ₃	"	"	"	"
"	5-Cl, 8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OCH ₃	"	"	"	"
"	8-OC ₂ H ₅	H	H	"	"
"	7-CH ₃	"	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	7-NHCOOCH ₃	CH ₃	CH ₃	"	Na ⁺
"	7-NHCOOH	"	"	"	"

85

"	7-NHCOCH ₂ COH ₃	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ CO ₆ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	"	"
"	7-NHCOCH ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	"
3,5-ジ-CN-4-CH ₃	7-NHCOCH ₂ C ₁	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	"	"
"	7-NHCONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
"	7-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"	"
3-CONH ₂ -5-C ₆ H ₅	7-NHCOCH ₂ CN	"	"	"	"
"	7-NHCOCH ₂ OH	"	"	"	"
3-COOCH ₃ -5-C ₆ H ₅	7-NHCOCH ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-COOCH ₃	7-NHCOCH ₂ CH ₂ OC(=O)CH ₃	"	"	"	"
3-CN-5-COOCH ₂ H ₅	8-OC ₄ H ₉ -n	H	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₂ H ₅	7-CH ₃	CH ₃	H	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH ₃	7-NHCO- 	"	CH ₃	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CN	7-OC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CO ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	7-OC ₄ H ₉ -n	"	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-COOCH ₃	7-CH ₃	"	H	"	"

(84)

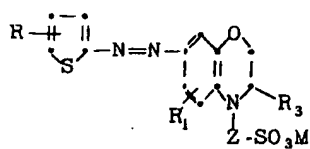
3-SO ₂ C ₆ H ₄ -p-C ₁ -5-COOCH ₃	"	"	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-CN	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-Br	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SCN	"	"	"	"	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	"	"
3-CONHC ₃ H ₆ OCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3,5-ジ-SO ₂ NH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SOCH ₂ CH ₂ -	"
3,5-ジ-SO ₂ NHC ₂ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-COOCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CONHC ₄ H ₉ -n-5-COC ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(C ₁)CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-SO ₂ CH ₃	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₂ CH ₃)-	"
3-CHO	"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₅ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ -	"

(87)

"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(COOCH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CONH ₂	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"


88

表 15



<u>R</u>	<u>R₁</u>	<u>R₃</u>	<u>Z</u>	<u>M</u>
3-COOCH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	6-CH ₃	H	-CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CONH ₂ -5-COOCH(CH ₃) ₂	H	H	"	"
3-CN-5-COOCH(CH ₃) ₂	"	CH ₃	"	"
"	6-CH ₃	"	"	"
3-CONH ₂ -5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	6-OCH ₃	"	"	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CN-5-C ₆ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-C ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₅ -5-COC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH ₂ SC ₂ H ₄ CH ₂ -	"
3-CONHCH ₃ -5-COC ₆ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(CH ₃)	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOC ₂ H ₅	"	"	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)-	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOC ₂ H ₄ OCH ₃	6-OC ₂ H ₅	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CHO-4,5- <i>o</i> -CH ₃	6-NHCOOCH ₃	"	"	Na ⁺

89

3-CN-4-CH ₃ -5-SCH ₃	6-NHCOH	"	"	"
3-COOCH ₃ -4-CH ₃ -5-CONH ₂	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OCH ₃	"	"	"
3-CONH ₂ -4-CH ₃ -5-CN	6-NHCOCH ₂ Cl	"	"	"
3,5-ジ-CN-4-CH ₃	6-NHCOCH ₂ CN	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ CONH ₂	"	"	"
"	6-NHCOCH ₂ OC ₆ H ₅	"	"	"
"	6-NHCOOC ₂ H ₅	"	"	"
3-CONH ₂ -4-CH ₃ -5-COOCH ₃	6-NHCOONHC ₂ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-OOCH ₃	6-NHCOOC ₆ H ₅	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₅ -5-OOCH ₃	6-NHCOOC ₆ H ₁₁	"	"	"
3-SO ₂ C ₆ H ₄ -p-Cl-5-OOCH ₃	6-NHSO ₂ CH ₃	"	"	"
3-SO ₂ CH ₃ -5-Br	6-NHCOCH ₂ CH ₂ OOCH ₃	"	"	"
3,5-ジ-SO ₂ CH ₃	6-NHCO- 	"	"	"
3,5-ジ-SO ₂ NH ₂	6-NHCOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	"	"	"
3,5-ジ-SO ₂ NHC ₂ H ₅	6-CH ₃	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₄ OH-5-OOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₃ H ₆ OCH ₃ -5-OOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	"
3-CONHC ₂ H ₄ NHCOCH ₃	"	"	"	"
3-CONHC ₄ H ₉ -n-5-C ₆ H ₅	"	"	"	"

(80)

3-CN-5-COOC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CONHC ₂ H ₅	"	"	"	"
3-CN-4-CH ₃ -5-CONHC ₆ H ₅	"	H	-CH ₂ CH(CH ₃)-	"
3-CONH ₂ -5-SO ₂ CH ₃	"	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	K ⁺
3-CONH ₂ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ N(C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₄ -p-CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	"
3-CONHC ₂ H ₅ -5-COOCH(CH ₃) ₂	"	"	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ C ₆ H ₁₁)CH ₂ CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OH)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OCH ₃)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(CH ₂ OC ₆ H ₅)-	"
"	"	"	-CH ₂ CH(OOCH ₃)CH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ ONHC ₂ H ₄ -	"
"	"	"	-CH ₂ CH ₂ NHCOOCH ₂ CH ₂ -	"

(81)

"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCONHCH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"
"	"	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2-$	"

92

実施例 11-20: 5-アミノ-3-エチルチオ-1,2,4-
チアジアゾールのジアゾ化

5-アミノ-3-エチルチオ-1,2,4-チアジアゾール(8.05g; 0.05モル)を実施例1-10に記載された方法と全く同様にジアゾ化し、その0.005モル量を前述の方法により実施例1-10のカプラー0.005モルとカップリングした。

実施例 21-30: 5-アミノ-3-エチル-4-シアノ
イソチアジアゾールのジアゾ化

25mlの濃硫酸に3.6gの硝酸ナトリウムを添加し、温度を上昇させた。溶液を冷却し、50mlの1:5酸を10℃以下で添加した。撹拌を続け、5-アミノ-3-メチル-4-シアノイソチアジアゾール(6.95g; 0.05モル)を5℃以下で添加し、次いで更に50mlの1:5酸を添加した。0ないし5℃で2時間撹拌した後、0.005モル量のジアゾニウム塩を前述のように実施例1-10の各カプラー0.005モルとカップリングさせ、ポリアミド用の赤色ないし紫色染料を製造した。

93

実施例 41-50: 5-アミノ-4-カルボメトキシピラ
ゾールのジアゾ化

3.6gの硝酸ナトリウムを25mlの濃硫酸に添加してニトロシル硫酸を製造した。この溶液を冷却し、100mlの1:5酸を20℃以下の温度で添加した。更に冷却後、5-アミノ-4-カルボメトキシピラゾール(7.05g; 0.05モル)を0-5℃の温度で添加し、撹拌を2時間継続した。0.005モル量のジアゾニウム溶液を、前述のように実施例1-10の各カプラー0.005モルとカップリングさせ、ポリアミド用赤色染料を得た。


実施例 51-60: 2-アミノ-3-カルボメトキシ-5-
イソブチリルチオフェンのジアゾ化

2-アミノ-3-カルボメトキシ-5-イソブチリルチオフェン(11.35g; 0.05モル)を150gの60%酢酸水溶液に室温で添加した。濃硫酸(10g)を添加し、混合物を0℃に冷却した。硝酸ナトリウム(3.6g)の濃硫酸(25ml)溶液を10℃以下で添加し、撹拌を0-5℃

94

で1時間継続した。0.005モル相当量のジアゾ
ニウム塩を前述の方法により実施例1-10の各
カップラー0.005モルとカップリングさせ、ポ
リアミド用の紫ないし赤味青色の染料を得た。

特許出願人 イーストマン・コダック・カンパニー

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三 
(外2名)

44